

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-282325

(43)Date of publication of application : 14.11.1989

(51)Int.Cl.

D01F 9/14

D04H 1/42

(21)Application number : 63-114015

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 10.05.1988

(72)Inventor : MATSUMOTO TADAYUKI
SHIOKAWA MICHIIRO
OGASAWARA MASASHI

(54) PITCH-BASED CARBON FIBERSHEET AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject sheet excellent in handling properties, physical properties and productivity and suitable as a reinforcing component for structural materials by spinning a pitch yarn with a finess lower than a specified value, then forming the resultant yarn into a sheet, infusibilizing and carbonizing the sheet in a sheet state as it is.

CONSTITUTION: A pitch is subjected to flash spinning, centrifugal spinning or jet spinning so as to have a finess of ≤ 0.33 denier and formed into a sheet. The resultant sheet is infusibilized and carbonized in a sheet state as it is to provide the objective sheet consisting of the carbon fiber with ≤ 0.3 denier. In addition, the infusibilization reaction of the pitch is preferably carried out at an extremely low rate of temperature increase, preferably $\leq 2^\circ \text{C/min}$ til (softening point $+10^\circ \text{C}$) and $\leq 5^\circ \text{C/min}$ beyond the temperature to complete the infusibilization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-282325

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)11月14日

D 01 F 9/14
D 04 H 1/42

A-6791-4L
E-7438-4L

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ビッチ系炭素繊維シート及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-114015

⑰ 出 願 昭63(1988)5月10日

⑱ 発 明 者 松 本 忠 之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 塩 川 満 弘 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 発 明 者 小 笠 原 正 史 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

ビッチ系炭素繊維シート及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 0.3デニール以下の炭素繊維からなるビッチ系炭素繊維シート。

(2) ビッチを0.33デニール以下に紡糸した後シートを形成し、シート形態のまま不融化、炭化することを特徴とするビッチ系炭素繊維シートの製造方法。

(3) 紡糸が、フラッシュ紡糸、遠心紡糸、ジェット紡糸から選ばれた1種の方法で行なわれる請求項1に記載のビッチ系炭素繊維シートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はビッチ系炭素繊維シートおよびその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

ビッチから炭素繊維を得る技術は、例えば特公

昭43-4550号、特開昭49-19127号などによく知られている。

ビッチは、他の炭素繊維用前駆体であるポリアクリロニトリル、フェノール樹脂などに比べて炭化収率が高く、粗原料が安いこととあわせて、炭素繊維の低コスト化が期待されている。

しかし、紡糸用原料ビッチは、必ずしも安く製造できないこと、および従来の方法は一度連続繊維を製造した後、繊維を切断してマット状にしたプリフォームに樹脂を含浸させたり、シートモールディングとして用いたりしていたため、使用する炭素繊維が極めて高価なものとなっていた。

この点を改善するため、紡糸から直接シート状の炭素繊維を得ようとする特開昭62-177221号記載の方法も提案されている。

しかしながら、従来の方法で得られた炭素繊維マットやシートは、構成単系が太く、繊維が実質的に2次元方向に配列しているため、シートのハンドリング性、3次元方向への補強効果等が十分でなかった。また、繊維が密集しており樹脂の含

浸性も良くないという問題を有している。

上記問題点は、高強度、高弾性率を目的とする光学異方性炭素繊維の場合より大きな問題であった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、構成繊維が3次元配向して高性能であり、低コストである炭素繊維シート及びその製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、次の構成を有する。

- (1) 0.3デニール以下の炭素繊維からなるピッチ系炭素繊維シート。
- (2) ピッチを0.33デニール以下に紡糸した後シートを形成し、シート形態のまま不融化、炭化することを特徴とするピッチ系炭素繊維シートの製造方法。
- (3) 紡糸が、フラッシュ紡糸、遠心紡糸、ジェット紡糸から選ばれた1種の方法で行なわれる請求項1に記載のピッチ系炭素繊維シートの製造方法。

紡糸するピッチ系の繊維は0.33デニール以下とすることがあり、これを越えると焼成後0.3デニール以下の炭素繊維が得られない。

紡糸した繊維は、気流の作用で切断され、短繊維化されるが、この短繊維を落下させ堆積させることによりシートを形成する。その際、エジェクターなどの気流の作用で吹き付けても良いが、繊維の3次元配向を阻げない流速とする必要がある。また、通気性のコンベア等に堆積させ下から吸引する方法も好ましい。

堆積させたシートは、トレイ、ケンス等の容器に収納するか、連続して移動するコンベア上に載せて、バッチ式または連続式で不融化が必要がある。ピッチ系を酸化性気体と共に加熱して不融化する際に、低温域での不融化反応速度が極めて小さいため、通常不融化の進行に合わせて昇温しながら反応させる方法が用いられる。その際、不融化反応の進行に伴う軟化点の上昇を越えない範囲で昇温させる必要がある。

ピッチの不融化反応である酸化反応は発熱反応

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、構成単系が0.3デニール以下の炭素繊維からなるピッチ系炭素繊維シートであり、構成単系を0.3デニール以下とすることによりシート内の単系が3次元に配向した構造にできる。

さらに、炭素繊維強度特性は、繊維径の依存性があり、表面欠陥による悪影響を与えない範囲では、低繊維度の方が高強力となる。

また、構成単系が細いと、不融化、焼成速度が速くなる利点がある。

単系が0.3デニール以下の炭素繊維シートを製造するには、以下の方法で行なわれる。

即ち、ピッチを熔融紡糸する際、フラッシュ紡糸、遠心紡糸、ジェット紡糸などの方法であり、繊維の細化に気流の力を併用する方法が好ましく、特にフラッシュ紡糸、ジェット紡糸がより好ましい。通常の加圧押出しを行なって、ロール、エジェクタなどで引取る方法では、0.3デニール以下のピッチ系を工業的に安定に製糸することはできない。

であるため、通常のマルチフィラメント、シート状、ポビン形態など、系が集束された状態で不融化する際、局部的な蓄熱が起り、不融化処理の温度管理を行なっても、隣接する繊維同志の接着、融着が極めて起りやすいという問題を有している。この繊維の接着、融着は、表面欠陥となり系物性を大幅に低下させる。

その上、ピッチ系表面には、紡糸時などに付着した軽質分、タール、ゴミ等が存在し、また特に集束剤を使用した場合、これらの化学的、物理的作用により、前記接着・融着の問題が極めて容易に起り易い問題を有する。

上記性質のため、ピッチの不融化反応は、高温反応速度が速いにもかかわらず、極めてゆっくりとした昇温過程を経て、不融化を完了させる必要がある。

即ち、シート内部での蓄熱による融着や系の燃焼が起らない範囲の昇温速度と、温度の均一化のための酸化性気体の循環速度とを適宜選ぶ。

昇温速度としては、(軟化点+10)℃までは

2℃/min 以下、それ以上は5℃/min 以下が好ましい。

その際シートの高密度も重要な要因となる。

不融化処理は、たとえば酸素の存在下、通常空气中で250～420℃で酸化させる方法が適用できる。また酸素としてオゾン、酸化窒素、酸化イオウなどの酸化性の気体を使用する方法や、硝酸、過酸化水素水、過マンガン酸カリなどの酸化性の液体を使用する方法も可能であり、場合によっては、電子線架橋などの物理的手段でも差支えない。

ついで、得られたシートを炭化および必要に応じて黒鉛化する。

炭化処理は、たとえば不活性気体雰囲気中または真空中で800～1700℃に加熱する方法があり、また黒鉛化処理としては、たとえば不活性気体雰囲気中で1700℃以上に加熱処理する方法がある。

上記不融化、焼成工程で、ポリアクリロニトリル系では、糸を緊張しないと物性が低下する問題

ソフェーズピッチを得た。得られたメソフェーズピッチは軟化点235℃、QI33%、BI89%、異方性85%であった。

得られたピッチを、ベントエクストルーダを用いて305℃、60mmHgで熔融、脱ガス処理後、直径0.2mm、孔長0.3mmの100H口金から空気流と共に0.3デニール以下になるように噴出させ、フラッシュ紡糸を行なった。ピッチ系は、口金下方に設けた、ステンレス金網製ネットコンベア上に堆積させ、ピッチ系シートを形成させた。得られたシートは長さ0.5m毎にギロチンカッターで切断した。

得られたシートを金網トレイ上に載せて、25cm/secの空气中で50℃から240℃までを2℃/min、240℃から340℃までを5℃/minで昇温し、340℃で15分間保持して不融化し、不融化シートを得た。

次いで、不融化シートを、窒素中で1500℃および2500℃で焼成して、炭化シート、黒鉛化シートを得た。

があるが、ピッチの場合は、等方性、異方性共に弛緩状態で処理することができるので、本発明の方法が好ましく適用できる。

ピッチ成分とは、石炭系、石油系、ナフタレンやポリ塩化ビニルからの合成ピッチ系で、等方性、光学異方性ピッチ、およびこれらの混合物や、高分子化合物などの添加物を添加したピッチを意味する。

光学的異方性ピッチは、紡糸時に液晶成分の配向性を有している範囲のものが使用できる。光学的異方性成分の量は、得られる炭素繊維の物性、製糸性から、60%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。

[実施例]

コールタールにニッケル・モリブデン系触媒の存在下で水素ガスを吹込み400℃で120分反応させた。得られた水素化タールを1μmのフィルターで濾過し固形物を除いた後350℃で蒸溜し水素化ピッチを得た。

次いで520℃、17mmHgで7分間熱処理しメ

得られたシートの単繊維物性は、繊度0.29デニール、炭化糸強度230kg/mm²、弾性率15ton/mm²、黒鉛化糸強度290kg/mm²、弾性率60ton/mm²と良好な物性を示した。

また、シート中の繊維は3次元方向にランダムに配向しており、プリフォームとして使用した場合、樹脂の含浸性も良好であった。

[発明の効果]

本発明のピッチ系炭素繊維シートは、ハンドリング性、物性、生産性が良いので、構造材料用補強部材に適している。

特許出願人 東レ株式会社